

PATENT COOPERATION TREATY

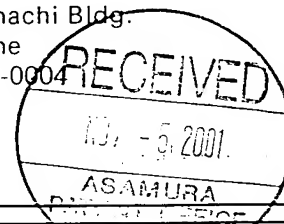
PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAMURA, Kiyoshi
Room 331, New Ohtemachi Bldg.
2-1, Ohtemachi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 26 October 2001 (26.10.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference E6173-00	
International application No. PCT/JP01/06743	International filing date (day/month/year) 06 August 2001 (06.08.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 09 August 2000 (09.08.00)
Applicant A & M STYRENE CO., LTD. et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
09 Augu 2000 (09.08.00)	2000-241449	JP	05 Octo 2001 (05.10.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Tessadel PAMPLIEGA <i>Tdp</i> Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	--



PATENT COOPERATION TREATY

WO 02/12391
PCT/JP01/06743

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

ASAMURA, Kiyoshi
Room 331, New Ohtemachi Bldg.
2-1, Ohtemachi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-0004
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 14 February 2002 (14.02.02)		
Applicant's or agent's file reference E6173-00		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP01/06743	International filing date (day/month/year) 06 August 2001 (06.08.01)	Priority date (day/month/year) 09 August 2000 (09.08.00)
Applicant A & M STYRENE CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:

AE,AG,AL,AM,AP,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EA,EC,
EE,EP,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,KE,KG,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,
MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OA,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 14 February 2002 (14.02.02) under No. WO 02/12391

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

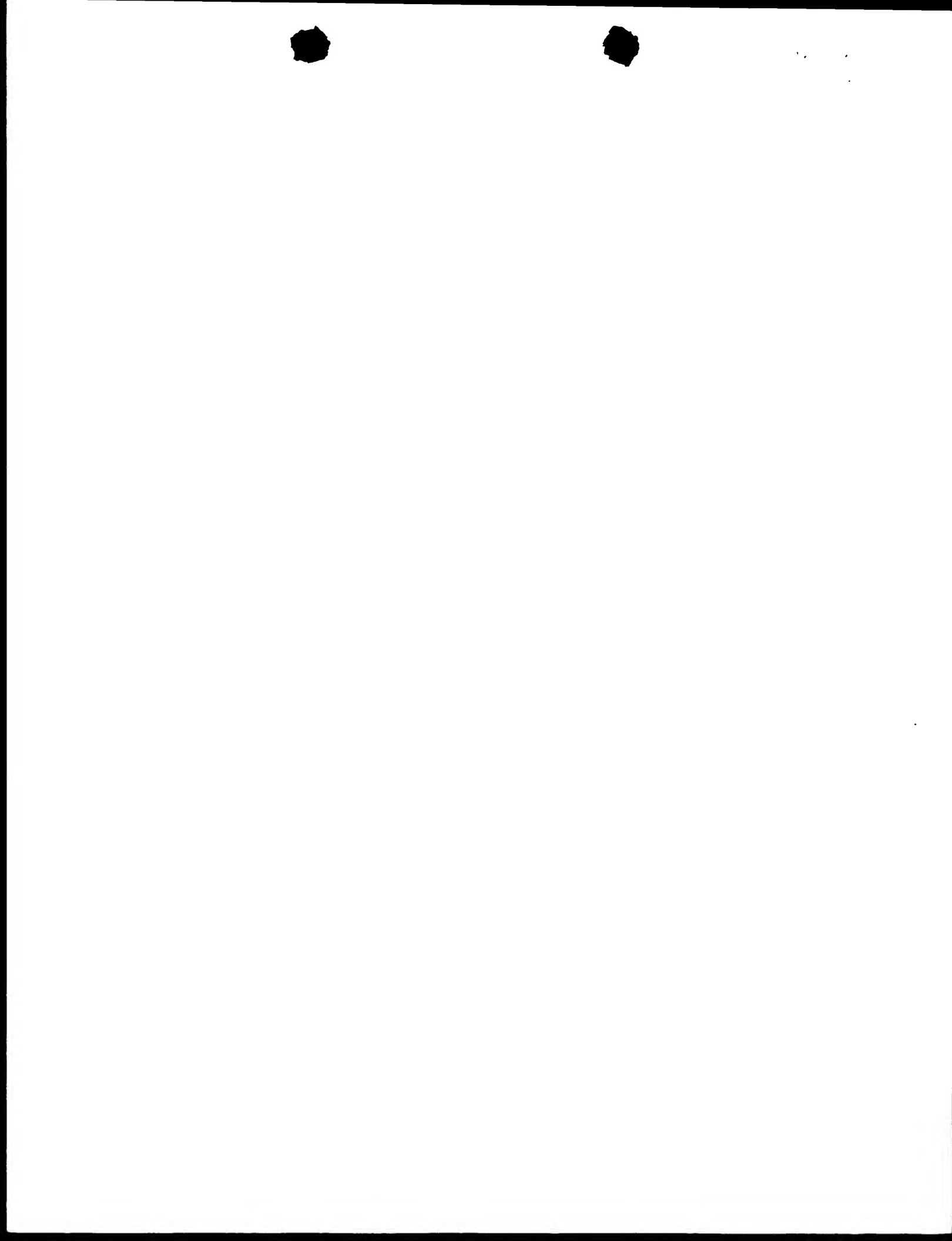
Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer <p style="text-align: center;">J. Zahra</p> Telephone No. (41-22) 338.91.11
--	---



(TRANSLATION)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference E 6173-00	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"><div>FOR FURTHER ACTION</div><div>see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA220) as well as, what applicable, item 5 below.</div></div>	
International application No. PCT/JP01/06743	International Filing date (day/month/year) 06.08.01	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 09.08.00
Applicant: A & M STYRENE CO., LTD.		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 3 sheets.

☐ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

- a. With regard to the language, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless other wise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

- b. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

2. ☐ Certain claims were found unsearchable (See Box I).

3. ☐ Unity of invention is lacking (See Box II).

4. With regard to the title,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the abstract,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

6. The figure of the drawings to be published with the abstract is Figure No. 1

☒ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☐ None of the figures.



11-1-78

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁷ C08L25/00, C08L51/04, C08K5/1535, C08J9/04, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁷ C08L25/00-25/18, C08L51/04, C08K5/1535-5/1539, CC08J9/04, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPIL

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5614572 A (Ciba-Geigy Corporation) 25 March, 1997 (25.03.97) Claims, Column 12, lines 39-67 & EP 644190 A1 & JP 07-247278 A, Claims, [0053]-[0055]	1,2
Y		3-14
X	JP, 11-080563 A (Asahi Denka Kogyo K.K.) 26 March, 1999 (26.03.99) Claims, [0018], [0026] (Family: none)	1,2,4,6
Y		3,5,7-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earliest document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve as inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve as inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22.10.01Date of mailing of the international search report
06.11.01Name and mailing address of the ISA/JP
JAPANESE PATENT OFFICE (ISA/JP)
3-4-3, KASUMIGASEKI, CHIYODA-KU
TOKYO-TO 100-8915 JAPAN
Facsimile No.

Authorized office:

Examiner: Harue Tanaka

Telephone No. 03-3581-1101 (ex) 3455



11-11-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06743

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	.JP 07-149817 A (Asahi Kasei Corporation) 13 June, 1995 (13.06.95) Claims, [0007] (Family: none)	8,10-12
Y	.JP 05-170825 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.) 9 July, 1993 (09.07.93) Claims, [0007], [0012], Examples (Family: none)	7-14
Y	JP 2000-007019 A (Asahi Kasei Corporation) 11 January, 2000 (11.01.00) Claims (Family: none)	3,5
P,X	.JP 2001-181270 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.) 3 July, 2001 (03.07.01) Claims, [0018], [0019] (Family: none)	1,2,7,9,11,12



11

P C T

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 E 6 1 7 3 - 0 0	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 1 / 0 6 7 4 3	国際出願日 (日.月.年) 0 6 . 0 8 . 0 1	優先日 (日.月.年) 0 9 . 0 8 . 0 0
出願人(氏名又は名称) エー・アンド・エムスチレン株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C08L25/00, C08L51/04, C08K5/1535, C08J9/04, C08J5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl¹ C08L25/00-25/18, C08L51/04, C08K5/1535-5/1539, C08J9/04, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5614572 A (Ciba-Geigy Corporation) 25. 3 月. 1997 (25. 03. 97) Claims, 第12欄第39-67	1, 2
Y	行&EP 644190 A1&JP 07-247278 A, 特許請求の範囲, 【0053】-【0055】	3-14
X	JP 11-080563 A (旭電化工業株式会社) 26. 3 月. 1999 (26. 03. 99) 特許請求の範囲, 【001	1, 2, 4, 6
Y	8】, 【0026】 (ファミリーなし)	3, 5, 7- 14

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 晴絵



4J

9739

電話番号 03-3581-1101 内線 3455



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 07-149817 A (旭化成工業株式会社) 13. 6 月. 1995 (13. 06. 95) 特許請求の範囲, 【0007】 (ファミリーなし)	8, 10-12
Y	J P 05-170825 A (出光石油化学株式会社) 09. 7 月. 1993 (09. 07. 93) 特許請求の範囲, 【000 7】, 【0012】, 実施例 (ファミリーなし)	7-14
Y	J P 2000-007019 A (旭化成工業株式会社) 11. 1月. 2000 (11. 01. 00) 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	3, 5
P,X	J P 2001-181270 A (住友化学工業株式会社) 0 3. 7月. 2001 (03. 07. 01) 特許請求の範囲, 【00 18】, 【0019】 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 9, 11, 1 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06743

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08L25/00, C08L51/04, C08K5/1535, C08J9/04, C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08L25/00-25/18, C08L51/04, C08K5/1535-5/1539, C08J9/04, C08J5/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5614572 A (Ciba-Geigy Corporation), 25 March, 1997 (25.03.97), Claims; column 12, lines 39 to 67	1, 2
Y	& EP 644190 A1 & JP 07-247278 A Claims; Par. Nos. [0053] to [0055]	3-14
X	JP 11-080563 A (Asahi Denka Kogyo K.K.), 26 March, 1999 (26.03.99),	1, 2, 4, 6
Y	Claims; Par. Nos. [0018], [0026] (Family: none)	3, 5, 7-14
Y	JP 07-149817 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 13 June, 1995 (13.06.95), Claims; Par. No. [0007] (Family: none)	8, 10-12
Y	JP 05-170825 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 09 July, 1993 (09.07.93), Claims; Par. Nos. [0007], [0012]; working example (Family: none)	7-14

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
22 October, 2001 (22.10.01)Date of mailing of the international search report
06 November, 2001 (06.11.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06743

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-007019 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 January, 2000 (11.01.00), Claims (Family: none)	3,5
P,X	JP 2001-181270 A (Sumitomo Chemical Company, Limited), 03 July, 2001 (03.07.01), Claims; Par. Nos. [0018], [0019] (Family: none)	1,2,7,9,11,12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L25/00, C08L51/04, C08K5/1535, C08J9/04, C08J5/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C08L25/00-25/18, C08L51/04, C08K5/1535-5/1539, C08J9/04, C08J5/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPIL

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 5614572 A (Ciba-Geigy Corporation) 25. 3 月. 1997 (25. 03. 97) Claims, 第12欄第39-67	1, 2
Y	行&EP 644190 A1&JP 07-247278 A, 特許請求の範囲, 【0053】 - 【0055】	3-14
X	JP 11-080563 A (旭電化工業株式会社) 26. 3 月. 1999 (26. 03. 99) 特許請求の範囲, 【001	1, 2, 4, 6
Y	8】, 【0026】 (ファミリーなし)	3, 5, 7- 14

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22. 10. 01

国際調査報告の発送日

06.11.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田中 晴絵

印

4J

9739

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 07-149817 A (旭化成工業株式会社) 13. 6 月. 1995 (13. 06. 95) 特許請求の範囲, 【0007】 (ファミリーなし)	8, 10-12
Y	JP 05-170825 A (出光石油化学株式会社) 09. 7 月. 1993 (09. 07. 93) 特許請求の範囲, 【000 7】, 【0012】, 実施例 (ファミリーなし)	7-14
Y	JP 2000-007019 A (旭化成工業株式会社) 11. 1月. 2000 (11. 01. 00) 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	3, 5
P.X	JP 2001-181270 A (住友化学工業株式会社) 0 3. 7月. 2001 (03. 07. 01) 特許請求の範囲, 【00 18】, 【0019】 (ファミリーなし)	1, 2, 7, 9, 11, 1 2

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 14 日 (14.02.2002)

PCT

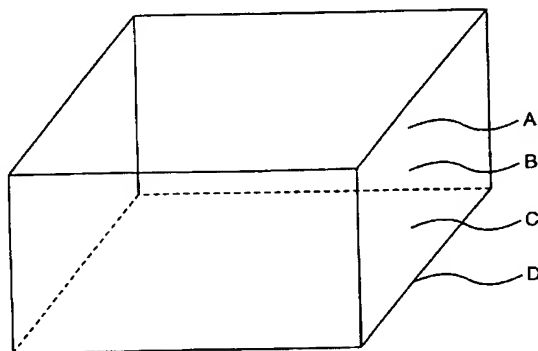
(10) 国際公開番号
WO 02/12391 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 25/00, 51/04, C08K 5/1535, C08J 9/04, 5/18
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06743
- (22) 国際出願日: 2001 年 8 月 6 日 (06.08.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-241449 2000 年 8 月 9 日 (09.08.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): エー・アンド・エムスチレン株式会社 (A&M STYRENE CO., LTD.) [JP/JP]: 〒112-0002 東京都文京区小石川一丁目4番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 川崎敏晴 (KAWASAKI, Toshiharu) [JP/JP]: 〒221-0061 神奈川県横浜市神奈川区七島町138-301 Kanagawa (JP). 岩元隆志 (IWAMOTO, Takashi) [JP/JP]: 〒299-0261 千葉県袖ヶ浦市福王台3-10-1 旭化成福王台社宅3-44 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 浅村 皓, 外 (ASAMURA, Kiyoshi et al.): 〒100-0004 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 新大手町ビル331 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL,

[続葉有]

(54) Title: AROMATIC MONOVINYL RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 芳香族モノビニル系樹脂組成物



(57) Abstract: An aromatic monovinyl resin composition comprising (a) a polymer of an aromatic monovinyl monomer having a weight-average molecular weight of 150,000 to 700,000 and (b) a 3-arylbenzofuranone, wherein the content of the 3-arylbenzofuranone is 0.006 to 0.5 wt% based on the weight of the polymer and the residual aromatic monovinyl monomer content of the composition is 100 ppm or below. This composition exhibits excellent heat stability, can give molded articles having a good color tone, and is little odorous and excellent in moldability.

(57) 要約:

(a) 重量平均分子量が15～70万の芳香族モノビニル系単量体からなるポリマーと、(b) 3-アリアルベンゾフラノンとからなり、3-アリアルベンゾフラノンの量がポリマー重量に対して0.006～0.5重量%であり、また、芳香族モノビニル系樹脂組成物における芳香族モノビニル系単量体の残存量が100ppm以下である、芳香族モノビニル系樹脂組成物。本発明によれば、熱安定性に優れ、得られる成形品の色調が良好であり、臭気が少なく、成形性にも優れた芳香族モノビニル系樹脂組成物を提供することが可能となる。

WO 02/12391 A1



PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

添付公開書類:
国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

芳香族モノビニル系樹脂組成物

5 技術分野

本発明は、芳香族モノビニル系単量体の残存量が少ない芳香族モノビニル系樹脂組成物及びその製造方法に関し、より詳しくは、成形時の熱安定性に優れるとともに、直接食品等に接触する材料に好適に用いることができる芳香族モノビニル系樹脂組成物に関する。更に、本発明は、良好な色調及び外観を有し且つ臭気

10 の少ない芳香族モノビニル系樹脂組成物からなる製品に関する。

背景技術

芳香族モノビニル系樹脂は、その優れた成形性により、電気製品材料や各種工業材料、雑貨や食品容器材料、包装材料等として広く用いられている。

しかしながら、芳香族ビニル樹脂、例えば、ポリスチレンにおいては、樹脂中
15 に含まれるスチレン単量体の量が多いと、得られる製品に臭気の問題が生じる場合がある。また、樹脂中にスチレン単量体の二量体や三量体が多い場合には、耐熱性を下げたり、射出成形時に金型内で揮発して残留し、これが成形品に転写する等の不良現象を発生させたり、また金型の清掃頻度が増加することにより、生産性を低下させる等の問題がある。

20 製品の臭気については、特開平7-149817号公報及び特開平7-149818号公報において、フェノール系熱劣化防止剤による低臭気化が提案されているが、得られる製品の色調が悪いという欠点を有している。また、二量体及び三量体の生成を防止する方法については、特開平5-170825号公報において、フェノール系熱劣化防止剤を樹脂製造時における重合工程または脱揮工程に
25 添加する方法が提案されているが、上記同様、得られる製品の色調が悪いという欠点を有している。

一方、米国特許4325863号、4338244号及び5175312号公報では、3-アリールベンゾフラノンの添加によるポリマーの安定化が提案されているが、芳香族モノビニル系単量体の濃度と得られる製品の色調との関係に関

しては、何ら開示されていない。

さらに、樹脂中の芳香族モノビニル系単量体や、その二量体及び三量体が多い場合には、非発泡シート及び発泡シートの生産時において、次のような問題を引き起こす場合がある。

- 5 すなわち、非発泡シートの生産時（一次成形）において単量体が多いと、ダイスからのガス抜けが円滑に行われず、局部的に片寄り、シート表面にダイライン（シート表面に筋がはしる現象）が発生する場合がある。また二量体、三量体が多いと、これらがダイス部に凝縮して溜まり、シート面に付着して異物となる場合がある。これらの現象は、二次成形後の製品の外観不良、印刷不良等の重大な
- 10 問題点を引き起こす場合がある。

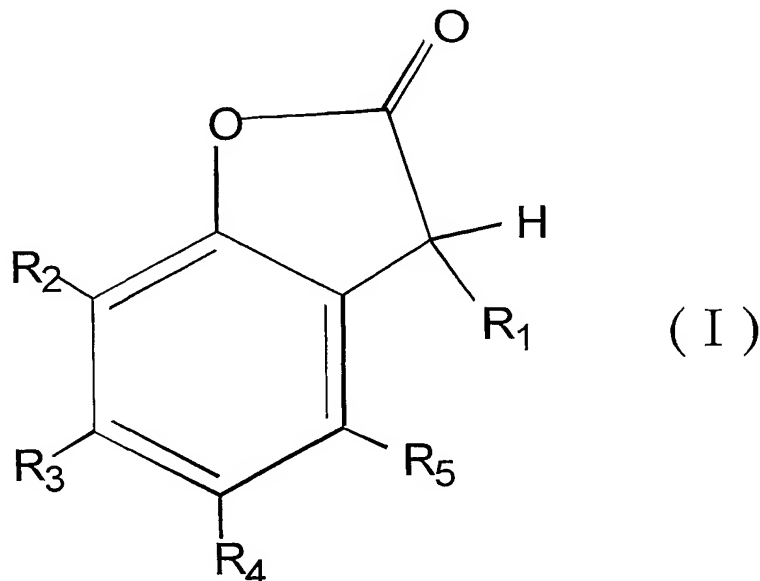
- また、発泡シートの生産時（一次成形）において単量体が多いと、特に、量産機における押出機のマンドレル内で単量体が凝縮し、凝縮した液が発泡シート表面に付着（液だれ現象）し、二次成形後の製品の外観不良、印刷不良等の重大な問題点を引き起こす場合がある。また二量体、三量体が多いと、樹脂の伸張粘度
- 15 が低下して、二次成形時にドローダウン等で成形幅が狭くなり、生産性が低下する場合がある。

- これらの問題点を解消するために、樹脂製造時において、スチレン単量体や、その二量体及び三量体等の低分子成分の残存量を少なくし、更に、シート製造時及び二次成形時においても、これら低分子成分がポリスチレンの熱分解によって
- 20 生成しないようにすることが望まれている。樹脂製造時には、重合工程または脱揮工程条件等を制御することで、低分子成分を低減させることはある程度まで可能ではある。しかしながら、得られる製品における熱分解の抑制には、熱劣化防止剤等の添加により樹脂の安定化を図ることが必要となる。

発明の開示

- 25 本発明者らは、上記問題点に鑑み、鋭意研究を進めた結果、特定の分子量の芳香族モノビニル系ポリマーに、特定の熱劣化防止剤を特定割合で加え、芳香族モノビニル系単量体の濃度を特定濃度以下にすることにより、これまで予想し得なかった優れた特性を有する芳香族モノビニル系樹脂組成物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、(a) 重量平均分子量が15～70万の芳香族モノビニル系単量体からなるポリマーと、(b) 下記一般式(I)



- 5 [式中、 R_1 は置換若しくは未置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは未置換の複素環式芳香族基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立に、水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を示す。]

で表わされる3-アリールベンゾフラノンからなる芳香族モノビニル系樹脂組成物であって、3-アリールベンゾフラノンの量がポリマー重量に対して0.00
 10 6～0.5重量%であり、また、芳香族モノビニル系樹脂組成物に残存する芳香族モノビニル単量体の残存量が100ppm以下である芳香族モノビニル系樹脂組成物に関する。

また、本発明は、上記芳香族モノビニル系樹脂組成物からなる発泡シート及びその成形品に関する。

- 15 更にまた、本発明は、上記芳香族モノビニル系樹脂組成物からなる非発泡シート及びその成形品に関する。

図面の簡単な説明

第1図は、発泡シートから得た成形品を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を詳細に説明する。

上述の通り、本発明は、(a) 重量平均分子量が15～70万の芳香族モノビ
ニル系単量体からなるポリマーと、前記一般式(I) で表わされる3-アリール
ベンゾフラノンからなる芳香族モノビニル系樹脂組成物であり、ここで、3-ア
5 リールベンゾフラノンの量は、ポリマー重量に対して0.006～0.5重量%
であり、また、芳香族モノビニル系樹脂組成物に残存する芳香族モノビニル単
量体の残存量は、100ppm以下である。

本発明において、(a) 芳香族モノビニル系単量体からなるポリマーを得るた
めに、原料として用いる芳香族モノビニル系単量体としては、スチレン単独のみ
10 ならず、スチレンと共重合可能な他のビニル系単量体とスチレンとの混合物を挙
げることができる。ここでスチレンと共重合可能な他のビニル系単量体として、
具体的には、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、
エチルメタクリレート、ハロゲン含有ビニルモノマー、 α -メチルスチレン、 o -
メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン等があり、これら
15 の1種以上を用いることができる。これらスチレンと共重合し得るビニル系単
量体は、通常、全単量体の60重量%以下、好ましくは50重量%以下の割合で用
いることができる。

また、芳香族モノビニル系ポリマーは、ポリブタジエン、SBR、ポリイソプ
レン、ニトリルゴム、天然ゴム等のゴム成分を含んでいても良い。

20 本発明においては、熱劣化防止剤として、無酸素下で発生したラジカルを効果
的に捕捉安定化することができる構造のもの、すなわち、前記一般式(I) で
表される3-アリールベンゾフラノンを用いる。そして、その量は、ポリマー重
量に対して0.006～0.5重量%、好ましくは0.008～0.3重量%、
更に好ましくは0.01～0.2重量%である。ここで、3-アリールベンゾフ
25 ラノンの添加量が0.006重量%未満であると、脱揮工程での芳香族モノビ
ニル系単量体、及びその二量体や三量体の生成抑制効果が不十分となり、これらの
少ない製品を得ることが出来ない。また、添加量が0.006重量%未満の場合
には、成形時におけるポリマーの熱分解によるスチレン単量体生成を抑制する効
果が不十分となり、製品の残留スチレン単量体レベルを低く抑えることが極めて

難しくなるため、色調が良好な製品を得ることができず好ましくない。一方、上記 3-アリールベンゾフラノン を 0.5 重量%より多く添加しても、添加量に見合うだけの効果が得られない。

このような熱劣化防止剤としては、例えば、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(2, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(2, 5-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン等を挙げることができる。これらの中でも、好ましくは 5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンである。

本発明においては、芳香族モノビニル系単量体の残存量は、100 ppm以下、好ましくは 95 ppm以下である。ポリスチレン及び耐衝撃性ポリスチレンで、開口部幅 95 mm、奥行 55 mm、深さ 96 mm、厚み 2 mmの直方体容器を射出成形で作成し、この容器に 90℃の温湯 200 mlを入れ、3分間後にこの温湯の臭気を確認したところ、芳香族モノビニル系単量体の残存量が 100 ppm以下では、臭気の問題が大幅に改善され、また製品の色調も大幅に改善される。一方、芳香族モノビニル系単量体の残存量が 100 ppmを超えると、前記 3-アリールベンゾフラノンを所定量添加しても、製品の色調が悪いものとなり、目的を達成することができない。

また、本発明においては、芳香族モノビニル系ポリマーの重量平均分子量は、15~70万が好ましい。より好ましくは 18~50万である。15万未満では、製品の強度が不十分となり、70万より大きいと成形性が著しく低下する。

また、本発明においては、芳香族モノビニル系単量体の二量体及び三量体の残存量を合計で 0.4 重量%以下とすることが好ましく、より好ましくは 0.35 重量%以下である。0.4 重量%以下では、射出成形の場合、成形品へのオイル付着が大幅に改善され、成形性が非常に良好となる。この場合、前記と同様に、芳香族モノビニル系単量体を 100 ppm以下にすることにより、色調が良好で、臭気の少ない、成形性に非常に優れる製品が得られる。

なお、芳香族モノビニル系ポリマーとしてポリスチレンを用いた場合、上記射

出成形で付着したオイルを調べたところ、二量体としては、1, 3-ジフェニルプロパン、2, 4-ジフェニル-1ブテン、1, 2-ジフェニルシクロブタン、1-フェニルテトラリン、三量体としては、2, 4, 6-トリフェニル-1-ヘキセン、1-フェニル-4-(1'-フェニルエチル)テトラリン等が含まれて
5 いた。

本発明の方法で得られた芳香族モノビニル系樹脂組成物には、所望に応じて、通常用いられている添加剤、例えば滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、可塑剤、染料、顔料、各種充填剤などを添加することができる。また、他のポリマー、例えば一般のポリスチレン、スチレン-ブタジエン共重合エラストマー、
10 部分的にまたは完全に水素添加されたスチレン-ブタジエン共重合エラストマー、ポリフェニレンエーテルなどを配合することもできる。

本発明の芳香族モノビニル系樹脂組成物は、発泡シートとすることができ、またかかる発泡シートは成形品とすることができる。本発明の芳香族モノビニル系樹脂組成物を用いた発泡シート製造時、押出機のマンドレル内の芳香族モノビニル系単量体の凝縮による製品への影響について確認したが、芳香族モノビニル系
15 単量体の残存量が100ppm以下の場合には、外観不良と印刷性の不良は見られず、製品の外観が大幅に改善される。また製品の色調も良好である。一方、100ppmを超えると、外観不良や印刷性の不良が見られる。

更に、芳香族モノビニル系単量体の二量体及び三量体の残存量の合計が、0.4重量%以下の場合には、製品の厚み斑が非常に少なく、また発泡シートと成形品の外観も改善された。成形品の表面を光学顕微鏡で拡大して見たところ、気泡
20 破れが少なく、表面が滑らかであることが確認された。

また、本発明の芳香族モノビニル系樹脂組成物は、非発泡シートとすることができ、またかかる非発泡シートは成形品とすることができる。上記同様、芳香族
25 モノビニル系単量体の残存量が100ppm以下の場合には、非発泡シート製造時においてダイラインの発生が見られず、製品の外観が大幅に改善される。また製品の色調も良好である。

更に、芳香族モノビニル系単量体の二量体及び三量体を合計で0.4重量%以下とした場合、異物の付着を目視で確認したが、異物の付着が見られず、製品の

外観が大幅に改善された。一方、0.4重量%を超えると、ダイス部に付着した異物がシートに転写、製品の外観が悪いものとなる。

続いて、本発明の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法について述べる。

- 芳香族モノビニル系ポリマー、例えば、工業的規模で生産されるポリスチレン
- 5 は、ほとんどラジカル重合で生産されているが、未反応物及び／又は溶剤を脱揮工程で除去する際に、あるいは脱揮した直後のポリマーが熱分解によって、スチレン単量体及びその二量体や三量体が多く発生し、得られる製品はこれらを多く含むものとなる。さらにこれらの樹脂を用いて、射出成形、ブロー成形、押出成形等で成形品を得た場合、成形時の熱履歴により、スチレン単量体、その二量体、
- 10 三量体の量はさらに増加する。

- 工業的に生産されているポリスチレン中に残留する単量体の量は、200～400 ppm程度であり、例えば、100 ppm以下のものを得ようとすることは、極めて困難である。従来、ポリスチレンはスチレン単量体の反応で生成する熱開始ラジカル及び／又は重合開始剤ラジカルで重合することが多かった。この場合、
- 15 重合開始剤ラジカルの割合を増やすことにより、スチレン単量体の二量体及び三量体の量を低減させることはできるが、脱揮工程でのポリマーの熱分解により再び発生するため、これらの量の低減には限界があった。

- 本発明の製造方法は、前記一般式(1)で表される3-アリアルベンゾフラノンを重合工程あるいは脱揮工程において、また重合工程後、脱揮工程前において
- 20 添加して、芳香族モノビニル系単量体の量、更には、その二量体及び三量体の量が非常に少ない製品を得る方法である。

- 本発明の重合工程における、芳香族モノビニル系単量体の重合方法については、特に制限はなく、従来慣用されている方法、例えば、ラジカル重合法としては、塊状重合法、懸濁重合法、塊状-懸濁重合法のような多段重合法、乳化重合法が
- 25 可能であり、また、アニオン重合法あるいはメタロセン触媒を用いたイオン重合法等も用いることができる。

ここで、ラジカル重合法である塊状重合法を例に挙げて、本発明の重合方法について説明する。

本発明の方法で用いられる重合開始剤としては、有機過酸化物、例えば2, 2

- ービス (t-ブチルペルオキシ) ブタン、2, 2-ビス (t-ブチルペルオキシ) オクタン、1, 1-ビス (t-ブチルペルオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, -ビス (t-ブチルペルオキシ) シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス (t-ブチルペルオキシ) バレレートなどのペルオキシケ
- 5 タール類、ジ-t-ブチルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、 α , α' -ビス (t-ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルペルオキシ) ヘキシン-3などのジアルキルペルオキシド類、アセチルペルオキシド、イソブチリルペルオキシド、オク
- 10 タノイルペルオキシド、デカノイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、m-トリオイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類、ジイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルペルオキシジカーボネ
- 15 ート、ジミリスチルペルオキシジカーボネート、ジ-n-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ- (3-メチル-3-メトキシブチル) ペルオキシジカーボネートなどのペルオキシジカーボネート類、t-ブチルペルオキシアセテート、t-ブチルペルオキシイソブチレート、t-ブチルペルオキシピバレート、t-ブチルペルオキシネオ
- 20 デカノエート、クミルペルオキシネオデカノエート、t-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルペルオキシラウレート、t-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-t-ブチルジペルオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (ベンゾイルペルオキシ) ヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルカ
- 25 ーボネートなどのペルオキシエステル類、アセチルアセトンペルオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシドなどのケトンペルオキシド類、t-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルペルベンゼンヒドロペルオキシド、p-メンタンヒ

ドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノー2, 5-ジヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類等を挙げることができる。

また、アゾ系開始剤である、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 5 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)等を用いることもできる。

これらの有機過酸化物あるいはアゾ系開始剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

重合条件としては、重合開始剤としての有機過酸化物の分解温度に応じて、2 10 0~180℃で重合を開始し、塊状重合を行えばよい。この塊状重合系には、連鎖移動剤、溶剤、一般的な酸化防止剤等の熱安定剤、ミネラルオイル、シリコンオイル等を適宜添加することができる。

ここで連鎖移動剤としては、例えば α -メチルスチレンリニアダイマー、 n -ドデシルメルカプタン、 t -ドデシルメルカプタン、1-フェニル-2-フルオレン、ジベンテン、クロロホルムなどのメルカプタン類、テルペン類、ハロゲン化合物、テレピノーレン等のテレピン類等を挙げることができる。この連鎖移動剤の使用量は、特に制限はないが、一般的には単量体に対して、0.005~0.1重量%程度加えれば良い。

必要に応じて用いられる溶剤としては、芳香族炭化水素類、例えばトルエン、20 キシレン、エチルベンゼン、ジアルキルケトン類、例えばメチルエチルケトンなどが挙げられ、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。さらに、重合生成物の溶解性を低下させない範囲で、他の溶剤、例えば脂肪族炭化水素類等を芳香族炭化水素類に混合することができる。これらの溶剤は、単量体に対して、25重量%を超えない範囲で使用するのが好ましい。溶剤25 が25重量%を超えると、重合速度が著しく低下し、かつ、得られる樹脂の衝撃強度の低下が大きくなる。また、溶剤の回収のために、多量のエネルギーを要するので経済性も劣ってくる。溶剤は、重合が進み、比較的高粘度になってから添加してもよいし、あるいは重合前から添加しておいてもよいが、重合前に5~20重量%の割合で添加しておく方が、品質が均一化し易く、重合温度制御の点で

も好ましい。

また、一般的な安定剤として、例えばオクタデシルー 3- (3, 5-ターシャリーブチルー 4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、4, 6-ビス (オクチルチオメチル) -オークレゾールなどのヒンダートフェノール系酸化防止剤、トリス (2, 4-ジ-ターシャリーブチルフェニル) フォスファイトなどのリン系加工熱安定剤等を挙げることができる。これらの安定剤をそれぞれ単独、あるいは 2 種以上を組み合わせる適宜用いてもよい。添加時期については、特に制限はなく、重合工程又は脱揮工程のいずれでもよい。また、押出機やバンバリミキサー等機械的装置で製品に安定剤を混合することもできる。

- 10 なおここで、上記重合工程において用いる装置については、特に制限はなく、芳香族モノビニル系単量体の重合方法に従って適宜選択すれば良い。例えば、塊状重合による場合には、第 1 反応器、第 2 反応器及び第 3 反応器からなる重合装置を、アニオン重合による場合にはオートクレーブ等の重合装置を用いることができる。
- 15 本発明においては、脱揮工程についても特に制限はない。芳香族モノビニル系単量体の重合を塊状重合で行なう場合は、最終的に未反応の芳香族モノビニル系単重体が、好ましくは 50 重量%、より好ましくは 40 重量%以下になるまで重合を進め、かかる芳香族モノビニル系単量体などの揮発分を除去するために、公知の方法にて脱揮処理する。
- 20 この脱揮工程は、重合反応後の反応物から、未反応物及び／又は溶剤を除去するためのものであり、脱揮処理には、例えばフラッシュドラム、二軸脱揮器、薄膜蒸発器、押出機などの通常の脱揮装置を用いることができる。なお、脱揮処理の温度は、通常 190～280℃程度である。また、脱揮処理の圧力は、通常 1～100 torr (トール) 程度であるが、好ましくは 1～50 torr であり、
- 25 更に好ましくは 1～10 torr である。脱揮方法としては、例えば加熱下で減圧して除去する方法や、揮発分除去の目的に設計された押出機等を通して除去することが望ましい。

本発明においては、前記一般式 (I) で表される 3-アリアルベンゾフラノン (熱劣化防止剤) を、重合工程あるいは脱揮工程において添加することが好まし

い。つまり、この場合には、本発明の３－アリアルベンゾフラノン、重合反応に用いられる反応器又は押出機等に添加されることになる。

また、重合工程の終了後（好ましくは直後）であって脱揮工程の前において添加することがより好ましく、この場合には、重合反応に用いられる反応器の出口
5 において、３－アリアルベンゾフラノンの添加が行われることになる。

なお、成形時のポリマーの熱分解抑制のため、得られた製品に、押出機やバンバリミキサー等機械的装置を用いて、さらに３－アリアルベンゾフラノンを混合してもよい。

重合工程で得られた重合溶液に３－アリアルベンゾフラノン（熱劣化防止剤）
10 を添加した後は、両者を均一に混合することが好ましい。これは、混合性の良くない反応器、または混合手段のない重合ラインに３－アリアルベンゾフラノンを添加した場合には、熱劣化防止剤である３－アリアルベンゾフラノンの分散が不十分となり、脱揮工程での芳香族モノビニル系単量体及びその二量体や三量体の生成抑制効果はあるものの、その効果が低下して好ましくないからである。

15 ここで、重合工程で得られた重合溶液と３－アリアルベンゾフラノン（熱劣化防止剤）とを均一に混合させるには、例えば、重合装置や脱揮装置の他に、混合装置を別途設けることが好ましい。なお、混合装置の構造については、特に制限はなく、重合工程で得られた重合溶液と３－アリアルベンゾフラノンとを均一に混合できるものであればよく、例えば、完全混合型ミキサー、塔型ミキサー等が
20 挙げられる。具体的には、混合装置を上記重合装置（例えば、第３反応器）の後に設けることができる。

本発明の方法においては、重合工程において３－アリアルベンゾフラノンを添加する場合は、芳香族モノビニル系単量体の重合率が、５０％以上、特に６０％以上となった時点において、前記一般式（Ⅰ）で表される３－アリアルベンゾフラノン
25 ラノンを添加することが望ましい。ここで重合率とは、原料単量体の重量を１００とした時の重合したポリマーの重量の比率（％）をいう。これは、重合初期に添加すると、重合反応時のラジカルが捕捉されるため、あまり好ましくないからである。

また、重合工程において３－アリアルベンゾフラノンを添加する場合、重合工

程の重合温度が160℃以下のときに添加することが好ましい。重合温度が160℃を超えた後に上記熱劣化防止剤を添加すると、重合反応時のラジカルの捕捉が速くなり、あまり好ましくない。

- なお、重合を塊状-懸濁重合で行なう場合は、部分的に重合した反応物を、第
- 5 三リン酸カルシウムやポリビニルアルコールなどの懸濁安定剤、又はこれと界面活性剤を併用して、水性媒体中に攪拌しながら分散させ、懸濁重合により反応を完結させる。得られた懸濁ポリマー粒子を含んだスラリーを脱水し、洗浄後、乾燥する。その後、脱揮工程で、乾燥した懸濁ポリマー粒子中の未反応物を例えば押出機などで脱揮し、ペレット化する。この場合、前記一般式(I)で表される
- 10 3-アリールベンゾフラノン、脱揮工程前に添加することが好ましい。

- また、アニオン重合を行なう場合は、不活性溶媒中に単量体を溶解させ、重合開始剤として有機アルキル金属化合物、例えば、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムなどを用いて重合し、重合終了後、メタノール等の活性水素を有する化合物で重合活性末端を失活させ、重合を完結させる。
- 15 その後、脱揮工程で、重合反応後の反応物から、未反応物及び/又は溶剤を、例えばフラッシュドラム、二軸脱揮器、薄膜蒸発器、押出機などで脱揮し、ペレット化する。この場合、前記一般式(I)で表される3-アリールベンゾフラノンは、脱揮工程前に添加することが好ましい。

実施例

- 20 次に本発明を実施例及び比較例により、詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定される訳ではない。

[製造例1]

5, 7-ジ-*tert*-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの製造

- 25 1, 2-ジクロロエタン300ml中に、2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェノール(97%) 212.5g(1.00モル)、50%水性グリオキシル酸163.0g(1.10モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物0.5g(2.6ミリモル)の混合物を加え、窒素下において3.5時間、水分離器上で還流した。得られた反応混合物を濃縮し、残留分をヘキサン800ml中に取り、3回

水洗した。水層をヘキサン300mlで更に抽出し、有機層と合わせて硫酸マグネシウムで乾燥した後濃縮すると、粘調性化合物が260g得られた。

上記化合物にo-キシレン500mlを加え、Fulcat 22B

[Laporte Adsorbents社製、登録商標、シート状シリケート]を40g添加して、1.5時間、水分離器上で還流した。次いで、Fulcat 22Bをろ過により除き、過剰のo-キシレンを留去した。メタノール400mlから残留分を結晶化し、175.5gの5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを得た。

10 [製造例2]

5,7-ジ-tert-ブチル-3-(2,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの製造

1,2-ジクロロエタン300ml中に、2,4-ジ-tert-ブチルフェノール(97%)212.5g(1.00モル)、50%水性グリオキシル酸163.0g(1.10モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物0.5g(2.6ミリモル)の混合物を加え、窒素下において3.5時間、水分離器上で還流した。反応混合物を濃縮し、残留分をヘキサン800ml中に取り、3回水洗した。水層をヘキサン300mlで更に抽出し、有機層と合わせて硫酸マグネシウムで乾燥した後濃縮すると、粘調性化合物が262g得られた。

20 上記化合物にm-キシレン500mlを加え、Fulcat 22B

[Laporte Adsorbents社製、登録商標、シート状シリケート]を40g添加して1.5時間、水分離器上で還流した。次いで、Fulcat 22Bをろ過により除き、過剰のm-キシレンを留去した。メタノール400mlから残留分を結晶化し、242gの5,7-ジ-tert-ブチル-3-(2,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンが得られた。

なお、実施例及び比較例における樹脂組成物及び成形品の分析方法は、下記の通りである。

(1) 重量平均分子量の測定

試料調製 : テトラヒドロフランに樹脂組成物約1000ppmを溶解

測定条件

- 機器 : 昭和電工 Shodex 21
(ゲルパーミエーション・クロマトグラフィー)
- 5 カラム : サンプル : KF-806L 2本
リファレンス : KF-800RL 2本
- 温度 : 40℃
- キャリア : THF 1ml/min
- 検出器 : RI、UV : 254nm
- 検量線 : 東ソー製の単分散PS使用
- 10 データ処理 : Sic-480
- (2) メルトフローレートの測定
- ISO R1133に準拠して測定 (条件 : 200℃、荷重 5 kgf)
- (3) 成形品中の残留スチレン単量体量の測定
- 15 試料調製 : 樹脂組成物 1 g をジメチルフォルアミド 25 ml に溶解、
ポリマーがシンジオタクチックの場合のみ樹脂組成物 0.1 g
をジクロロベンゼンに溶解
- 測定条件
- 検出方法 : FID
- 機器 : 島津製製作所 GC14B
- 20 カラム : CHROMAPACK CP WAX 52CB
100m、膜厚 2 μm、0.52mm φ
- カラム温度 : 110℃-10分→15℃/分→130℃-2分
- 注入口温度 : 150℃
- 検出器温度 : 150℃
- 25 キャリアガス : ヘリウム
- (4) 成形品中の3-アリールベンゾフラノンの測定
- 試料調製 : 成形品 1 g をメチルエチルケトンに溶解
- 測定条件
- 検出方法 : FID

機器 : 島津製製作所 GC17A p f
カラム : DB-1 (100%ジメチルポリシロキサン)
30m、膜厚0.1 μ m、0.25mm ϕ
カラム温度 : 100°C-2分 \rightarrow 5°C/分 \rightarrow 260°C-5分
5 注入口温度 : 200°C
検出器温度 : 200°C
キャリアガス : 窒素

(5) スチレン単量体の二量体及び三量体の測定

(4) と同じ方法

- 10 成形品の色調、成形品の臭気、金型へのオイル付着状況と、3-アリールベンゾフラノンの添加量、スチレン単量体、その二量体及び三量体の量との関係について、下記、実施例1~10、比較例1~8の結果を表1に示す。

なお、実施例1~10、比較例1~8における樹脂組成物の評価方法は、下記の通りである。

- 15 (1) 臭気判定方法

樹脂組成物から、開口部幅9.5mm、奥行5.5mm、深さ9.6mm、厚み2mmの直方体容器を射出成形で作成し、この容器に90°Cの温湯200mlを入れ、3分間後にこの温湯の臭気を判定した。

(2) 製品の色調の判定方法

- 20 (1) の臭気判定に用いた成形品を目視で判定した。

(3) 金型へのオイル付着状況の確認方法

- 150 \times 50 \times 2.5mmの短冊型の金型を使用して、充填3.0秒で射出成形時にショートショットさせた。70ショット終了後、15分間射出成形を停止し、金型を冷却して、成形体先端部に相当する金型面を観察し、オイルの付着
25 状況を確認した。以後、70ショット毎に、同様にして金型へのオイル付着状況を確認しつつ、980ショットまで成形を繰り返し、金型にオイルが付着し始めたショット数を求めた。

[実施例1]

スチレン90重量部及びエチルベンゼン10重量部に、0.05重量部の重合

開始剤（1，1－ビス（*t*－ブチルペルオキシ）－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン）を溶解し、0.5リットル／時の速度で、それぞれの容量が1リットルの第1反応器、第2反応器、第3反応器からなる重合装置に連続的に順次供給した。かかる重合工程が終了した直後、すなわち、第3反応器の出口において、
5 エチルベンゼンに溶解した5，7－ジ－*t*－ブチル－3－（3，4－ジメチルフェニル）－3H－ベンゾフラン－2－オンを、第3反応器により得られたポリマー（重量平均分子量＝26万）に対して0.15重量%になるように添加した。次いで、第3反応器の後に設けられた完全混合型ミキサー（容量150ml）で、ポリマーと5，7－ジ－*t*－ブチル－3－（3，4－ジメチルフェニル）－3H－ベンゾフラン－2－オンとを均一に混ぜたあと、単軸押出機を
10 直列に2台連結した脱揮装置に移行させ、かかる脱揮工程において揮発分を順次除去し、ペレット化した。

なお、重合工程における重合反応条件は、第1反応器は重合温度105～110℃、攪拌機回転数150rpm、第2反応器は重合温度115～125℃、攪
15 拌機回転数50rpm、第3反応器は重合温度130～150℃、攪拌機回転数20rpmとした。各反応器出口の重合率は、第1反応器出口では35%、第2反応器出口では65%、第3反応器出口では90%であった。また、脱揮工程における、前段の単軸押出機は温度190～200℃、真空度30torr、後段の単軸押出機は温度220～240℃、真空度5torrとした。

20 得られたペレットを用いて、臭気判定用の射出成形品を以下の異なる2つの条件で作製した。一つ目の条件としては、通常の連続成形で成形品を採取した（滞留なし品）。他の条件としては、成形を一度止め、シリンダー内に樹脂を30分間滞留させた後、成形を再開、最初の2ショットを捨て、滞留した樹脂の3ショット目を成形品として採取した（滞留30分品）。射出成形機の各ゾーンの成形
25 温度はそれぞれ250℃、250℃、230℃、210℃とした。さらには射出成形したときの金型へのオイル付着状況を確認した。

スチレン単量体の残存量、その二量体及び三量体の残存量の合計、臭気判定結果、並びに目視判定による成形品の色調および金型へのオイル付着状況を、表1に示す。

[実施例 2]

実施例 1 において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を 0.05 重量%としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[実施例 3]

実施例 1 において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を 0.02 重量%としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[実施例 4]

実施例 1 において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを、脱揮工程における単軸押出機の前段の押出機と後段の押出機との間の位置に添加し、添加量を 0.05 重量%としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[実施例 5]

実施例 1 において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの代わりに、製造例 2 で得られた 5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(2, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを添加し、添加量を 0.05 重量%としたこと以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[実施例 6]

実施例 1 において、スチレン 90 重量部の代わりに、スチレン 85 重量部及びポリブタジエン（ジエン 35：旭化成製）5 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[実施例 7]

実施例6において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を0.02重量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表1に示す。

5 [実施例8]

実施例1において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-1-オンの添加量を0.01重量%としたこと以外は、実施例1と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表1に示す。

10 [実施例9]

乾燥窒素で置換した攪拌機付きオートクレーブ中に脱水したシクロヘキサン60kg、脱水したスチレン10kgを仕込み、反応初期温度50℃でn-ブチルリチウム6gを含有する30重量%のシクロヘキサン溶液を添加し、激しく攪拌しながら重合反応を実施した。5分後、反応器内温は85℃に上昇した。20分間反応させ、ガスクロマトグラフィーにより重合率を測定したところ99.8%であった。次いで、反応器中の重合溶液にメタノール1kgを加え、30分間攪拌後、得られたポリマーに対し、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを、20mm単軸押出機入口において0.01重量%添加して、かかる単軸押出機で、押出機温度210~230℃、真空度15torrで脱揮、ペレット化した。このペレットを用いた成形品の作製、製品の評価は、実施例1と同様に行なった。結果を表1に示す。

[実施例10]

栗本鉄工所製KRC（内容積8.6リットル、ブレード径100mm、シリンダー有効長1000mm、パドル数44組、シリンダー内壁とパドルとのクリアランス1mm）の反応器を使用して、内部温度を80℃に制御し、また回転数を200rpmとした。この反応器にスチレンを1リットル/時の割合で供給するとともに、触媒としてメチルアルミノキサンを75ミリモル/時、ペンタメチルシクロペンタジエニルチタニウムトリメトキシドを0.15ミリモル/時の割合

で供給しながら5時間連続重合を実施した。反応器出口から出てくる粉体を1重量%の水酸化ナトリウムを溶解したメタノールに浸漬し、洗浄した後、得られたポリマーに対し、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを20mm単軸押出機入口において0.

- 5 0.1重量%添加して、180℃、10 torr、1時間、乾燥機で乾燥した。添加剤混合前のポリマーは、¹³C-NMRによる重合体のラセミペンタッドでのシンジオタクシティーは97%であった。

このポリマーを上記単軸押出機で、押出機温度270~290℃、真空度20 torrで脱揮、ペレット化した。

- 10 このペレットを用いて、臭気判定用の射出成形品を2つの異なる条件で作製した。一つ目の条件としては、通常の連続成形で成形品を採取した（滞留なし）。他の条件としては、成形を一度止め、シリンダー内に樹脂を30分間滞留させた後、成形を再開、最初の2ショットを捨て、滞留した樹脂の3ショット目を成形品として採取した（滞留30分品）。射出成形機の各ゾーンの成形温度はそれぞれ290℃、290℃、280℃、270℃とした。さらに、射出成形したときの金型へのオイル付着状況を確認した。スチレン単量体の残存量、臭気判定結果および目視判定による成形品の色調および金型へのオイル付着状況を表1に示す。

[比較例1]

- 実施例1において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチル
20 フェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを添加しなかった以外は、実施例1と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表1に示す。

[比較例2]

- 実施例1において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチル
25 フェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を0.005重量%とした以外は、実施例1と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表1に示す。

[比較例3]

実施例1において、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチル

- フェニル) - 3 H - ベンゾフラン - 2 - オンの代わりに、スミライザー G S [住友化学社製、登録商標、フェノール系熱劣化防止剤、化学名: 2-[1-(2-Hydroxy-3,5-di-tert-pentylphenyl)ethyl]-4,6-di-tert-pentylphenyl acrylate] を添加し、添加量を 0.05 重量% した以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[比較例 4]

- 実施例 1 において、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの代わりに、スミライザー G S [住友化学社製、登録商標、フェノール系熱劣化防止剤] を添加し、添加量を 0.3 重量% した以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[比較例 5]

- 実施例 1 において、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を 0.005 重量% とし、また、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを脱揮工程における単軸押出機の前段の押出機と後段の押出機との間の位置に添加し、更に、ポリマーに対して水を 1 重量% 添加した以外は、実施例 1 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

- 20 [比較例 6]

実施例 2 において、後段の単軸押出機の真空度を 20 torr とした以外は、実施例 2 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[比較例 7]

- 25 実施例 9 において、ポリマー乾燥時の真空度を 30 torr にした以外は、実施例 9 と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表 1 に示す。

[比較例 8]

実施例 10 において、ポリマー乾燥時の真空度を 28 torr にした以外は、

実施例 10と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。
結果を表 1 に示す。

表 1

	劣化防止剤		重合装置出のペレット		射出成形品 (滞留無)		射出成形品 (滞留30分)		オイル付着迄 のショット数
	種類 *1	添加量 (重量%)	スチレン単量体 残存量 (ppm)	低分子成分 残存量*2 (重量%)	色調目視判定 *3	臭気判定 *4	スチレン単量体 残存量 (ppm)	色調目視判定 *3	臭気判定 *4
実施例 1	ABF1	0.15	43	0.11	○	○	44	○	○
実施例 2	ABF1	0.05	57	0.14	○	○	59	○	○
実施例 3	ABF1	0.02	68	0.21	○	○	74	○	○
実施例 4	ABF1	0.05	59	0.17	○	○	61	○	○
実施例 5	ABF2	0.05	59	0.15	○	○	61	○	○
実施例 6	ABF1	0.15	40	0.09	○	○	41	○	○
実施例 7	ABF1	0.02	64	0.18	○	○	69	○	○
実施例 8	ABF1	0.01	80	0.32	○	○	95	○	○
実施例 9	ABF1	0.01	85	0.04	○	○	90	○	○
実施例 10	ABF1	0.01	30	0.01>	○	○	85	○	○
比較例 1	—	—	165	0.50	×	×	215	×	×
比較例 2	ABF1	0.005	140	0.45	×	×	160	×	×
比較例 3	GS	0.05	122	0.29	×	×	140	×	×
比較例 4	GS	0.3	55	0.16	×	○	70	×	○
比較例 5	ABF1	0.005	87	0.44	○	○	110	×	×
比較例 6	ABF1	0.05	130	0.15	×	×	135	×	×
比較例 7	ABF1	0.01	120	0.04	×	×	127	×	×
比較例 8	ABF1	0.01	118	0.01>	×	×	152	×	×

*1 : ABF1=5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジ-メチル-5H-ベンゾフラン-2-yl)-2-オン、ABF2=5,7-ジ-tert-ブチル-3-(2,4-ジ-メチル-5H-ベンゾフラン-2-yl)-2-オン
GS=スチレン-GS

*2 : 低分子成分=スチレン単量体の二量体と三量体との合計

*3 : 色調の目視判定 ○ 無色、× 少し黄色、×× 黄色

*4 : 臭気判定 ○ 臭気感知できず、× 臭気有り

表1より、前記一般式(I)で表される3-アリールベンゾフラノンを所定量添加して、スチレン単量体の残存量を100ppm以下にすることにより、色調が非常に優れた成形品が得られることが分かる。なお、前記熱劣化防止剤を所定量添加しても、スチレン単量体の残存量が多いと、得られる成形品の色調は非常に悪いものとなる。また、本発明の樹脂組成物においては、成形機での滞留試験の結果においても、スチレン単量体及びその二量体や三量体の増加も少なく、製品の色調も変わらず、非常に熱安定性に優れるものであった。さらに、本発明の樹脂組成物においては、二量体と三量体の合計量が0.4重量%以下であり、金型へのオイル付着も少なく、成形性も非常に良好なものであった。

また、フェノール系熱劣化防止剤(スミラーザーGS)を用いた場合は、得られる製品の色調が非常に悪い。さらに、添加量を本発明の3-アリールベンゾフラノンと同一量にしても、スチレン単量体及びその二量体や三量体の低減効果は、本発明の3-アリールベンゾフラノンに比べて低いということが分かる。

本発明の樹脂組成物を用いた発泡シート及びその成形品についての評価(その1)を行った。

下記実施例11~19及び比較例9~11において用いた樹脂の評価方法は下記の通りである。

(1) 発泡シートの二次成形性の評価方法

発泡シートの二次成形性を確認するために、小型成形機で、加熱時間一定にして、炉内温度それぞれ200℃、220℃、240℃に変えて、発泡シートから成形品が得られるかどうか確認した。

(2) 成形品の厚み斑の測定法

第1図に示すように、発泡シートから得た成形品10サンプルにおいて、同一側面の4箇所(A、B、C、D)の厚みを測定し、その標準偏差を求め、厚み斑の指標とした。

(3) 成形品の外観、印刷の転写性の判定方法

発泡成形品表面の肌荒れ状態を目視で確認した。また、印刷の転写性は印刷した文字の転写性を目視で確認した。

[実施例 11～19、比較例 9～10]

発泡シートの製造に用いた樹脂は、表 2 中の「発泡シートの評価に用いた樹脂」欄に記載された、上記実施例 1～9 及び比較例 1～2 でそれぞれ製造されたものである。

[比較例 11]

実施例 2 において、重合開始剤（1，1－ビス（*t*－ブチルペルオキシ）－3，3，5－トリメチルシクロヘキサン）を添加せずに、第 1 反応器は重合温度 125～130℃、第 2 反応器は重合温度 135～145℃、第 3 反応器は重合温度 150～165℃（第 3 反応器出口の重合率は 90%）にした以外は、実施例 2 と同様にして樹脂を製造した。

＜芳香族モノビニル系樹脂組成物の発泡シートを用いた成形品の製造方法＞

幅 30mm の T ダイを備えた 30mm 押出發泡機を用いて、芳香族モノビニル系樹脂組成物 100 重量部に対して、発泡核剤を 1 重量部、発泡剤を 3 重量部添加して、約 8 倍の発泡シートを得た。樹脂熔融ゾーンの温度は 180～230℃、ロータリークーラー温度は 150～160℃、T ダイ温度を 120～130℃に調整した。発泡核剤には日本ミストロン製、ミストロンペーパーを用い、発泡剤には *n*－ブタン 65 重量%と *i*－ブタン 35 重量%の混合物を用いた。

得られた発泡シートを 1 週間養生させ、小型成形機を用い、炉内温度を所定の温度して、15 秒加熱した後、60℃に調整した金型で 100mm 角、深さ 50mm、厚さ約 2～3mm の箱型成形品を作成した。二次成形時の成形幅を確認するため、炉内温度 200℃、220℃、240℃の 3 点で、成形品の作製が可能かどうか試した。さらに、炉内温度 200℃で得られた成形品の厚み斑の測定及び外観の目視確認を行った。

スチレン単量体の残存量、スチレン単量体の二量体及び三量体の残存量の合計、発泡シートの二次成形性、成形品の厚み斑、外観の目視確認結果を表 2 に示す。

表 2

	発泡シート の評価に用 いた樹脂	劣化防止剤		重合装置出のペレット			発泡シート				成形品				
							種類 *1	添加量 (重量%)	スチレン 単量体 残 存 量 (ppm)	低分子 成分*2 残存量 (重量%)	メルトフロ ー レ ー ト (g/10min)	スチレン単 量体残存量 (ppm)	低分子 成分*2 残存量 (重量%)	二次成形性	
		成形可：○ 否：×	加熱時間(15秒)	加熱温度(℃)											
					200	220								240	
実施例 11	実施例 1	ABF1	0.15	43	0.11	1.5	42	0.11	42	0.11	○	○	○	○	○
実施例 12	実施例 2	ABF1	0.05	57	0.14	1.7	57	0.13	57	0.13	○	○	○	○	○
実施例 13	実施例 3	ABF1	0.02	68	0.21	1.7	70	0.22	70	0.22	○	○	○	○	○
実施例 14	実施例 4	ABF1	0.05	59	0.17	1.7	58	0.16	58	0.16	○	○	○	○	○
実施例 15	実施例 5	ABF2	0.05	59	0.15	1.7	59	0.15	59	0.15	○	○	○	○	○
実施例 16	実施例 6	ABF1	0.15	40	0.09	1.5	41	0.09	41	0.09	○	○	○	○	○
実施例 17	実施例 7	ABF1	0.02	64	0.18	1.7	67	0.19	67	0.19	○	○	○	○	○
実施例 18	実施例 8	ABF1	0.01	80	0.32	1.8	89	0.35	89	0.35	○	○	○	○	○
実施例 19	実施例 9	ABF1	0.01	85	0.04	1.7	89	0.07	89	0.07	○	○	○	○	○
比較例 9	比較例 1	—	—	165	0.50	1.9	213	0.61	213	0.61	○	○	×	×	×
比較例 10	比較例 2	ABF1	0.005	140	0.45	1.8	162	0.53	162	0.53	○	○	×	×	×
比較例 11	—	ABF1	0.05	65	0.80	1.8	66	0.81	66	0.81	○	×	×	×	×

*1 : ABF1=5、7-ジ-tert-ブチル-3- (3、4-ジメチルフェニル) -3H-ベンゾフラン-2-オン
 ABF2=5、7-ジ-tert-ブチル-3- (2、4-ジメチルフェニル) -3H-ベンゾフラン-2-オン
 *2 : 低分子成分=スチレン単量体の二量体と三量体との合計
 *3 : 厚み斑=成形品側面 (2~3 mm) の厚さの標準偏差
 *4 : 外観 (表面の光沢と光沢斑) ○ : 良好 × : 不良

本発明の樹脂組成物を用いた発泡シート及びその成形品についての評価（その2）を行った。

[実施例20]

実施例1において、反応装置がおよそ10倍大きい装置を用い、5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加量を0.05重量%とした以外は、ほぼ同等の製造条件で樹脂組成物を製造した。このペレットを用いて、下記の方法で、発泡シートおよびその成形品を作製した。

<芳香族モノビニル系樹脂組成物の発泡シートを用いた成形品の製造方法>

芳香族モノビニル系樹脂組成物100重量部に対し、発泡核剤としてタルク0.5重量部、分散助剤としてステアリン酸亜鉛0.3重量部を加えてミキサーでよく攪拌混合した後、65mm、L/Dが33の一軸押出機ホッパーに供給した。その後、押出機スクリュウの前段において235℃で熔融混練し、その熔融混練物に、押出機中段に設けられた発泡剤注入孔より、全押出量の2.5重量%になるようにn-ブタン65重量%とi-ブタン35重量%の混合物を注入した。

次いで、押出機スクリュウの後段において160℃に冷却し、リングダイより管状に押出發泡させ、得られた管状発泡シートを押出機のマンドレルで冷却後、カッターにより1面を切り開いて発泡シートを得た。外観検査および成形品作製の発泡シートは、押出機を連続1時間運転した後に採取し、1週間養生させた。この発泡シートの外観検査の後に、小型成形機を用い、200℃の炉内で10秒加熱した後、60℃に調整した金型で100mm角、深さ40mmの箱型成形品を作製した。この成形品の外観検査の後に、文字の印刷を施し、転写性を確認した。

スチレン単量体の残存量、スチレン単量体の二量体及び三量体残存量の合計、発泡シートの外観、成形品の外観、印刷性の結果を表3に示す。

[実施例21]

実施例20において、脱揮工程における後段の単軸押出機の真空度を10 torrにした以外は、実施例20と同様にして樹脂組成物及び成形品を作製し、

物性等の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[比較例 1 2]

実施例 2 0 において、脱揮工程における後段の単軸押出機の真空度 4 0
t o r r としたこと以外は、実施例 2 0 と同様にして樹脂組成物及び成形品を作
製し、物性等の評価を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

	劣化防止剤		重合装置出のペレット				発泡シート		成形品	
	種類 *1	添加量 (重量%)	スチレン 単量体 残存量 (ppm)	低分子 成分*2 残存量 (重量%)	メルトフローレート (g/10 min)	スチレン 単量体 残存量 (ppm)	低分子 成分*2 残存量 (重量%)	外観 *3	印刷 転写性 *4	
実施例 20	ABF1	0.05	58	0.14	1.8	63	0.16	○	○	
実施例 21	ABF1	0.05	80	0.14	1.7	87	0.17	○	○	
比較例 12	ABF1	0.05	400	0.16	1.7	412	0.18	×	×	

*1: ABF1=5、7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン

*2: 低分子成分=スチレン単量体の二量体と三量体との合計

*3: 外観 (表面の光沢と光沢斑) ○: 良好 ×: 不良

*4: 印刷転写性 文字の転写性の度合い ○: 良好 ×: 不良

表 2 及び表 3 より、スチレン単量体の残存量を 1 0 0 p p m 以下とし、スチレン単量体の二量体及び三量体の合計残存量を 0. 4 重量%以下にすることにより、二次成形性に優れた発泡シートが得られ、また、厚み斑が少なく、外観、印刷性に非常に優れた成形品が得られることが分かる。また、本発明の樹脂組成物は、発泡シートの製造においても、非常に熱安定性に優れるものである。

更に続いて、本発明の樹脂組成物を用いた非発泡シート及びその成形品の評価を行った。

下記実施例 2 2 ～ 3 0 及び比較例 1 3 ～ 1 7 において用いた樹脂の評価方法は、下記の通りである。

(1) シートのダイライン、ダイス部異物の判定方法

ダイライン有無については、樹脂シートの表面を倍率 5 倍の拡大レンズで目視で確認した。ダイス部の異物は、目視で確認した。

(2) 外観の判定方法

倍率 5 倍の拡大レンズで、異物、表面の異型について目視で確認した。

[実施例 2 2 ～ 3 0、比較例 1 3 ～ 1 7]

樹脂シートの製造に用いた樹脂は、表 4 中の「樹脂シートの評価に用いた樹脂」欄に記載された上記実施例 1 ～ 9、比較例 1、2、5、1 2、1 1 でそれぞれ製造されたものである。樹脂シート、成形品の製造方法を下記に示す。

<芳香族モノビニル系樹脂組成物のシートを用いた成形品の製造方法>

幅 4 0 m m の T ダイを備えた 3 0 m m 押出機を用いて、幅 3 0 0 m m、厚さ 1 m m のシートをロールで引き取り、3 時間連続運転した。その後、長さ 3 0 0 m m のシートを 1 0 枚採集すると共に、T ダイ樹脂出口部の異物付着の有無を確認した。樹脂熔融ゾーンの温度は 2 0 0 ～ 2 5 0 °C に、T ダイ温度は 2 2 0 ～ 2 4 0 °C に調整した。小型圧空成形機を用い、採取したシートを 1 3 0 ～ 1 4 0 °C になるまで加熱した後、真空成形で、1 0 0 m m 角、深さ 5 0 m m の箱型成形品を作成した。

スチレン単量体の残存量、スチレン単量体の二量体及び三量体の残存量の合計、樹脂シートのダイライン、ダイス部の異物有無、成形品の外観検査結果を表 4 に

表 4

	樹脂シート の評価に用 いた樹脂	劣化防止剤		重合装置出のペレット			樹脂シート			ダイス 異物 有無 *3	成形品 外観 *4
		種類 *1	添加量 (重量%)	スプレ 単量体 残存量 (ppm)	低分子 成分*2 残存量 (重量%)	メルトフロ ーレート (g/10 min)	スプレ 単量体 残存量 (ppm)	低分子 成分*2 残存量 (重量%)	ダイライン 有無 *3		
実施例 22	実施例 1	ABF1	0.15	43	0.11	1.5	42	0.11	○	○	○
実施例 23	実施例 2	ABF1	0.05	57	0.14	1.7	57	0.13	○	○	○
実施例 24	実施例 3	ABF1	0.02	68	0.21	1.7	70	0.22	○	○	○
実施例 25	実施例 4	ABF1	0.05	59	0.17	1.7	58	0.16	○	○	○
実施例 26	実施例 5	ABF2	0.05	59	0.15	1.7	58	0.15	○	○	○
実施例 27	実施例 6	ABF1	0.15	40	0.09	1.5	41	0.09	○	○	○
実施例 28	実施例 7	ABF1	0.02	64	0.18	1.7	67	0.19	○	○	○
実施例 29	実施例 8	ABF1	0.01	80	0.32	1.8	89	0.35	○	○	○
実施例 30	実施例 9	ABF1	0.01	85	0.04	1.7	89	0.07	○	○	○
比較例 13	比較例 1	—	—	165	0.50	1.9	213	0.61	×	×	×
比較例 14	比較例 2	ABF1	0.005	140	0.45	1.8	162	0.53	×	×	×
比較例 15	比較例 5	ABF1	0.005	87	0.44	1.8	120	0.52	×	×	×
比較例 16	比較例 12	ABF1	0.05	400	0.16	1.7	411	0.15	×	○	×
比較例 17	比較例 11	ABF1	0.05	65	0.80	1.8	65	0.81	○	×	×

*1 : ABF1=5、7-ジ-tert-ブチル-3-(3、4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン
 ABF2=5、7-ジ-tert-ブチル-3-(2、4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オン
 *2 : 低分子成分=スチレン単量体の二量体と三量体との合計
 *3 : ダイライン、ダイス部の異物有無 ○：無し ×：有り
 *4 : 外観 (異物、表面異型等) ○：良好 ×：不良

表4より、スチレン単量体の残存量を100ppm以下とし、かつスチレン単量体の二量体及び三量体の合計残存量を0.4重量%以下とすることにより、樹脂シートのダイラインが少なく、異物の少ない、外観に非常に優れる製品が得られることが分かる。また、本発明の樹脂組成物は、樹脂シート製造時においても非常に熱安定性に優れるものである。

最後に、本発明の組成物の製造方法について、上記実施例1～8及び比較例1～2、並びに以下に示す実施例31～33及び比較例18を比較した結果を表5に示す。

〔実施例31〕

実施例2において、第3反応器出口の後に設けられた混合装置を取り除いたこと以外は、実施例2と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表5に示す。

〔実施例32〕

実施例2において、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加位置を、第3反応器の出口から第3反応器の上から2/3位置に変更した。添加位置において、重合温度は150℃、重合率は81%であった。添加剤の注入量は実施例2と同じになるように調整した。これ以外は実施例2と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表5に示す。

〔実施例33〕

実施例32において、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンの添加位置の重合温度を160℃に変更した。添加位置の重合率は86%であった。添加剤の注入量は、実施例32と同じになるように調整した。これ以外は実施例32と同様にしてペレット及び成形品を作製し、物性等の評価を行った。結果を表5に示す。

〔比較例18〕

実施例2において、5,7-ジ-tert-ブチル-3-(3,4-ジメチルフェニル)-3H-ベンゾフラン-2-オンを重合原料に第1反応器入口におい

て添加した以外は、実施例 2 と同様にして行なった。結果を表 5 に示す。

表 5

	重合法	熱劣化防止剤				前段/後段 押出機真空 度 (torr)	重合装置出のペレット	
		種類 *1	添加量 (重量%)	添加位置	混合装置 有無	添加位置 重合液温度 (°C)	スリッ 単量体 残存量 (ppm)	低分子成分* 3 残存量 (重量%)
実施例 1	連続塊状	ABF1	0.15	第3反応器出口	有り	150	43	0.11
実施例 2	連続塊状	ABF1	0.05	第3反応器出口	有り	150	57	0.14
実施例 3	連続塊状	ABF1	0.02	第3反応器出口	有り	150	68	0.21
実施例 4	連続塊状	ABF1	0.05	押出機間	有り	150	59	0.17
実施例 5	連続塊状	ABF2	0.05	第3反応器出口	有り	150	59	0.15
実施例 6	連続塊状	ABF1	0.15	第3反応器出口	有り	150	40	0.09
実施例 7	連続塊状	ABF1	0.02	第3反応器出口	有り	150	64	0.18
実施例 8	連続塊状	ABF1	0.01	第3反応器出口	有り	150	80	0.32
実施例 9	アニオン	ABF1	0.01	押出機入口	—	—	85	0.04
実施例 10	イオン*2	ABF1	0.01	押出機入口	—	—	30	0.01>
実施例 31	連続塊状	ABF1	0.05	第3反応器出口	無し	150	65	0.19
実施例 32	連続塊状	ABF1	0.05	第3反応器	有り	150	62	0.16
実施例 33	連続塊状	ABF1	0.05	第3反応器	有り	160	85	0.28
比較例 1	連続塊状	—	—	—	—	—	165	0.50
比較例 2	連続塊状	ABF1	0.005	第3反応器出口	有り	150	140	0.45
比較例 18	連続塊状	ABF1	0.05	第1反応器入口	有り	—	167	0.52

*1: ABF1=5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(3, 4-ジメチルフェニル) -3H-ベンゾフラン-2-オン
 ABF2=5, 7-ジ-tert-ブチル-3-(2, 4-ジメチルフェニル) -3H-ベンゾフラン-2-オン

*2: メタロセン触媒を用いたイオン重合

*3: 低分子成分=スチレン単量体の二量体と三量体との合計

- 表5より、重合工程における第3反応器、重合工程直後（脱揮工程前）である第3反応器出口、あるいは脱揮工程における前段の単軸押出機と後段の単軸押出機との間の位置において、本発明の3-アリールベンゾフラノンを所定量添加することにより、スチレン単量体の残存量、及びスチレン単量体の二量体及び三量体の合計残存量を著しく低減させることができることがわかる。また、上記熱劣化防止剤を添加した後、重合工程で得られた重合溶液と熱劣化防止剤とを混合装置を用いて均一に混合することで、上記低分子量成分をより低減させることができる。さらに、重合工程において熱劣化防止剤を添加する場合、より重合率の高いところで、かつ重合温度の低いところで熱劣化防止剤を添加することにより、
- 10 上記低分子量成分をより低減させることができる。

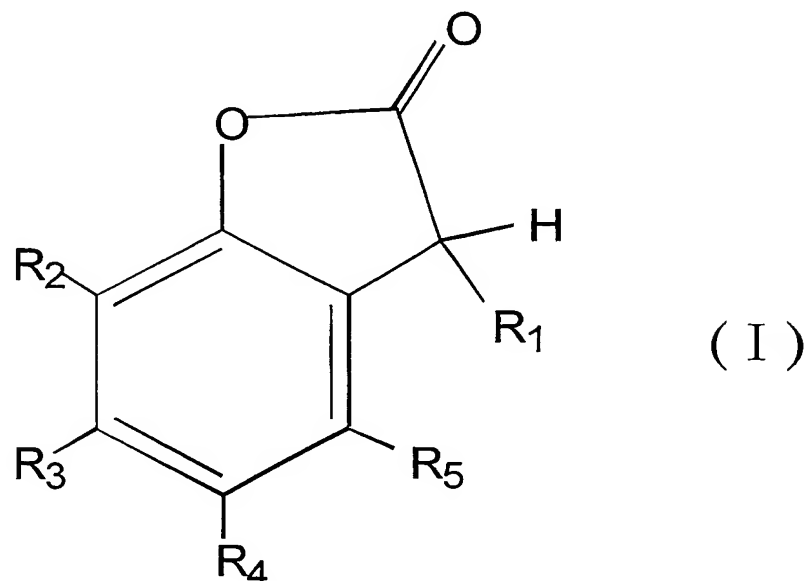
産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明の芳香族モノビニル系樹脂組成物は、成形性及び成形時の熱安定性に優れ、色調が良好で且つ臭気の少ない製品とすることができる。また、本発明の組成物は、押出シート（発泡、非発泡）、射出成形、ブロー成形等
- 15 による成形品として好適に用いられ、直接食品等に接触するような包装材料、容器等に特に好適な製品が得られる。更に、本発明の芳香族モノビニル系樹脂組成物は、玩具、雑貨、日用品、電気製品部品や各種工業部品等の用途にも幅広く使用可能であり、産業界に果たす役割は大きい。

請求の範囲

1. (a) 重量平均分子量が15～70万の芳香族モノビニル系単量体からなるポリマーと、(b) 下記一般式(I)

5



[式中、 R_1 は置換若しくは未置換の炭素環式芳香族基、又は置換若しくは未置換の複素環式芳香族基を表し、 R_2 、 R_3 、 R_4 及び R_5 は、それぞれ独立して水素原子又は1～5個の炭素原子を有するアルキル基を示す。]

- 10 で表わされる3-アリールベンゾフラノンとからなる芳香族モノビニル系樹脂組成物であって、3-アリールベンゾフラノンの量がポリマー重量に対して0.006～0.5重量%であり、また、芳香族モノビニル系樹脂組成物における芳香族モノビニル系単量体の残存量が100ppm以下である、前記芳香族モノビニル系樹脂組成物。
- 15 2. 芳香族モノビニル系単量体の二量体及び三量体の残存量が合計で0.4重量%以下である、請求項1記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物。
3. 請求項1又は2記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物からなる発泡シート。
4. 請求項1又は2記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物からなる非発泡シ-

ト。

5. 請求項 3 記載の発泡シートからなる成形品。

6. 請求項 4 記載の非発泡シートからなる成形品。

7. 前記一般式 (I) で表される 3-アリールベンゾフラノン、芳香族モノビニル系単量体を重合する重合工程において添加する、請求項 1 の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

8. 前記一般式 (I) で表される 3-アリールベンゾフラノン、重合工程で得られた重合溶液から未反応物及び／又は溶剤を除去する脱揮工程において添加する、請求項 1 の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

9. 前記一般式 (I) で表される 3-アリールベンゾフラノン、重合工程の終了後であって脱揮工程の前において添加する、請求項 1 の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

10. 脱揮工程において、芳香族モノビニル系単量体の二量体及び三量体の残存量が合計で 0.4 重量%以下となるまで脱揮する、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

11. 3-アリールベンゾフラノン、重合溶液に添加した後、両者を均一に混合することを特徴とする、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

12. 重合工程において、重合開始剤を用いたラジカル重合法、アニオン重合法、あるいはイオン重合法により芳香族モノビニル系単量体を重合する、請求項 7～9 のいずれか 1 項に記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

13. 前記一般式 (I) で表わされる 3-アリールベンゾフラノン、芳香族モノビニル系単量体の重合率が 50%以上となった時点で添加する、請求項 7 記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。

14. 前記一般式 (I) で表わされる 3-アリールベンゾフラノン、重合温度が 160℃以下のときに添加する、請求項 7 記載の芳香族モノビニル系樹脂組成物の製造方法。



FIG.1

